

# Оценка качества эмиссионных составов металлопористого катода методом рентгенофазового анализа

Т.М. Крачковская<sup>1,2</sup>, А.В. Ушаков<sup>3</sup>, М.А. Попова<sup>3</sup>, К.В. Пяткина<sup>1</sup>, Ю.А. Одинцова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>АО «НПП «Алмаз»

<sup>2</sup>СГТУ им. Ю.А. Гагарина

<sup>3</sup>СГУ им. Н.Г. Чернышевского

**Аннотация:** в работе представлено исследование активных составов металлопористого катода (МПК) базовыми методами оценки и методом рентгенофазового анализа (РФА). Отмечены закономерности влияния выявленных параметров на эмиссионную способность МПК.

**Ключевые слова:** металлопористый катод, активное вещество, рентгенофазовый анализ.

## 1. Введение

Известно, что одним из важных факторов, влияющих на эмиссионные свойства металлопористого катода (МПК), является состав его активного вещества (АВ), в частности, алюмосиликата бария-кальция. В свою очередь, свойства состава определяются качеством исходных компонентов и строгим соблюдением технологии его изготовления. В реальности получить полностью идентичные активные составы невозможно из-за наличия разброса (в допустимом диапазоне) параметров исходных компонентов и технологического процесса, при соблюдении которых АВ тем не менее должно обладать надлежащими эмиссионными свойствами. Однако при серийном изготовлении МПК для СВЧ приборов было отмечено, что эмиссионные параметры готовых узлов, попадая в технологическую норму по эмиссии, могут отличаться достаточно сильно при прочих равных конструкторских и технологических параметрах изготовления катодов.

Согласно принятой на предприятии технологии, качество активных составов проверяется методом химического анализа с определением массовых долей оксидов бария, кальция, алюминия и кремния, а также определением эмиссионных параметров, в частности, характеристической температуры катода-свидетеля в диоде. Несмотря на эти проверки, в готовых узлах наблюдаются тенденции, когда от партии к партии имеется разброс как по проценту годных катодов, так и по эмиссионным параметрам.

В связи с этим предлагается использовать современный метод рентгенофазового анализа (РФА) активных составов и их исходных компонентов, который даст информацию о качестве эмиссионного вещества до пропитки катодов. Для серийного использования данного метода потребуется набор статистических данных для выработки критериев годности и их сопоставления с уже используемыми методиками, а в последующем, возможно, и отказ от них для снижения трудоемкости.

## 2. Результаты исследований

Для исследования были выбраны две партии активного состава алюмосиликата бария-кальция с соотношением  $3\text{BaO } 0,5\text{CaO } \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ } 0,5\text{SiO}_2$ . Исходные навески для синтеза обеих партий были одинаковы. Этапы изготовления: перемешивание, сушка, спекание, сушка до постоянного веса и прессование в штабики, спекание и зачистка также были идентичны в рамках технологических допусков. По мере готовности

составы прошли контроль методом химического анализа по серийной технологии, критерием которого является количественное соответствие массовых долей оксидов бария, кальция, алюминия и кремния установленным диапазонам. Результаты измерений составов и критерии оценки представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры активных составов

| Партия | BaO, %    | CaO, %  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % | SiO <sub>2</sub> , % |
|--------|-----------|---------|------------------------------------|----------------------|
| 1      | 76,1      | 4,67    | 14,95                              | 4,28                 |
| 2      | 75,08     | 3,75    | 15,05                              | 6,12                 |
| Эталон | 72,2-76,2 | 3,0-6,0 | 14,9-17,9                          | 3,4-6,4              |

Из таблицы 1 следует, что обе партии являются годными по критерию химического анализа, однако делать вывод о том, какой состав будет более эмиссионно-активным, по этим данным не представляется возможным.

Для следующего этапа проверки АВ были собраны диоды с катодами-свидетелями на предмет определения характеристической температуры  $T_x$ , при которой ток катода уменьшается на 10% и дальнейшее снижение температуры сопровождается переходом работы катода из режима ограничения пространственным зарядом в режим ограничения тока. Так, для катода с пропиткой АВ 1 партии измерение показало  $T_x=958$  °С<sub>ярк</sub>, для катода с пропиткой АВ 2 партии -  $T_x=930$  °С<sub>ярк</sub> для плотности тока  $j=1$  А/см<sup>2</sup> при норме для непокрытого катода  $\leq 1000$  °С<sub>ярк</sub>. Из этого этапа следует, что обе партии также попадают в критерий годности, при этом АВ 2 партии обладает лучшей эмиссионной активностью.

Оба состава были использованы при в серийном производстве одного и того же изделия. Для катодов, пропитанных двумя партиями АВ, были определены характеристические напряжения  $U_{нх}$  (при котором происходит 20% спад по току), как критерий эмиссионной способности. Для катодов, пропитанных 1 партией АВ, среднее значение характеристического напряжения составило  $U_{нх1}=10,44$  В, для катодов, с пропиткой 2 партией АВ -  $U_{нх2}=10,16$  В при норме для этого изделия  $\leq 10,5$  В. Кроме того, количество бракованных по эмиссии узлов для 1-й партии АВ оказалось больше, чем для 2-й.

Для получения дополнительной информации о качестве активных составов и возможном понимании влияния их химических свойств на эмиссионную способность был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) исходных компонентов для синтеза эмиссионных составов (рисунки 1-4), а также обеих партий АВ (рисунки 5-6) с применением рентгеновского дифрактометра ДРОН-8Т и базы данных PDF-2.

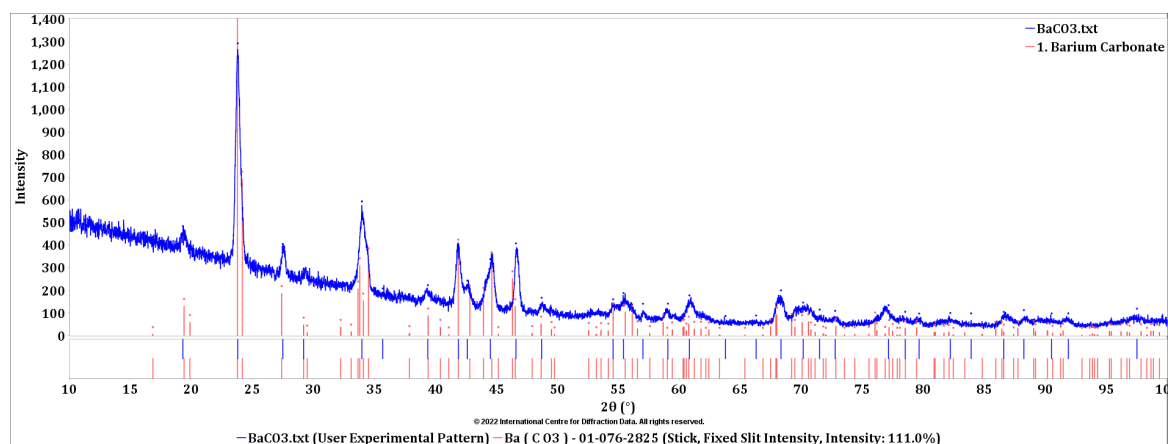
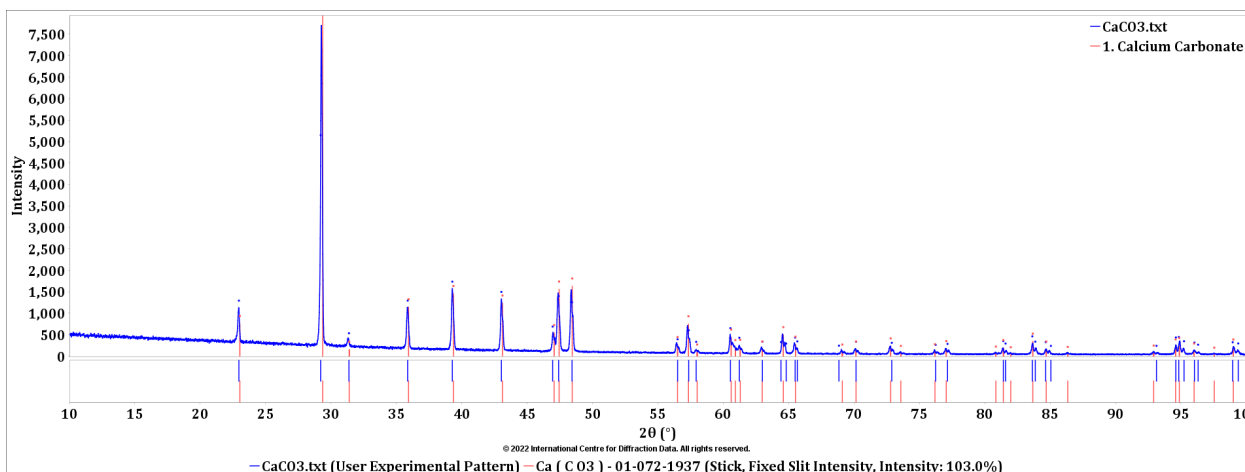
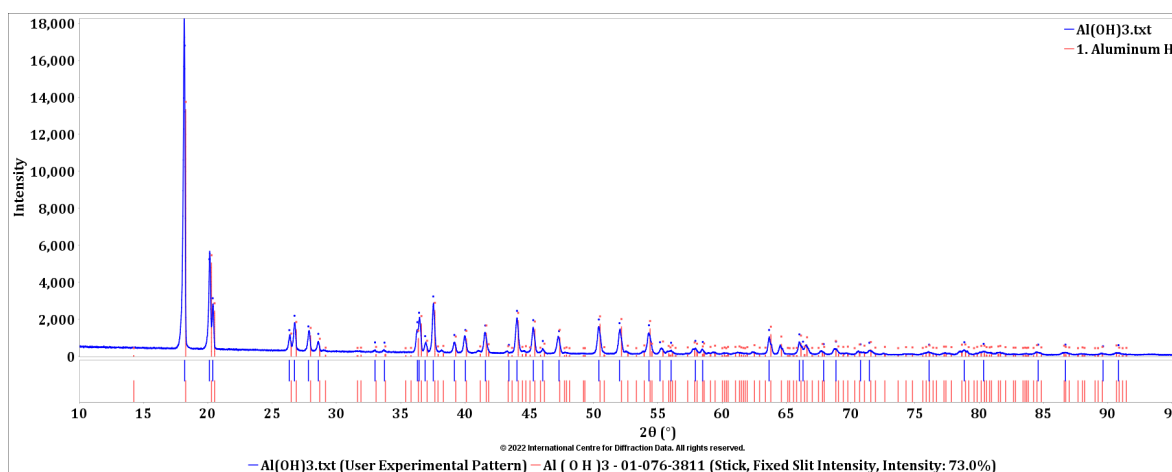


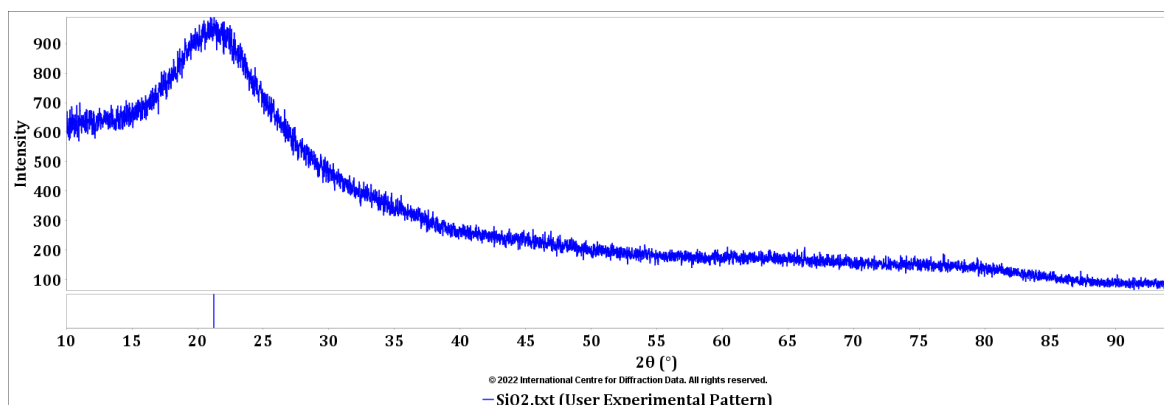
Рисунок 1. Дифрактограмма образца исходного карбоната бария и сопоставление с карточкой карбоната бария.



**Рисунок 2.** Дифрактограмма образца исходного карбоната кальция и сопоставление с карточкой карбоната кальция.



**Рисунок 3.** Дифрактограмма образца исходного гидроксида алюминия и сопоставление с карточкой гидроксида алюминия.

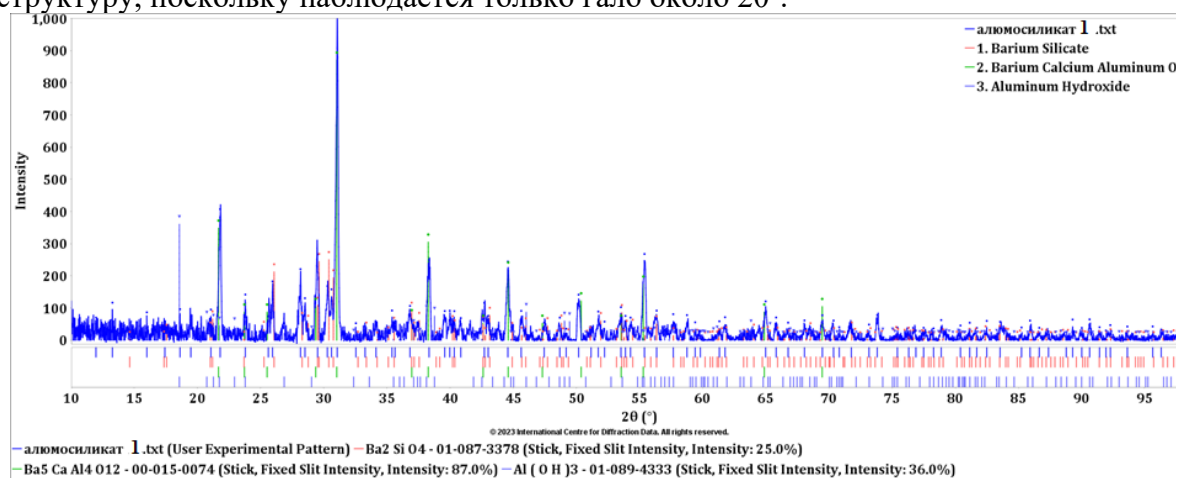


**Рисунок 4.** Дифрактограмма образца исходного оксида кремния.

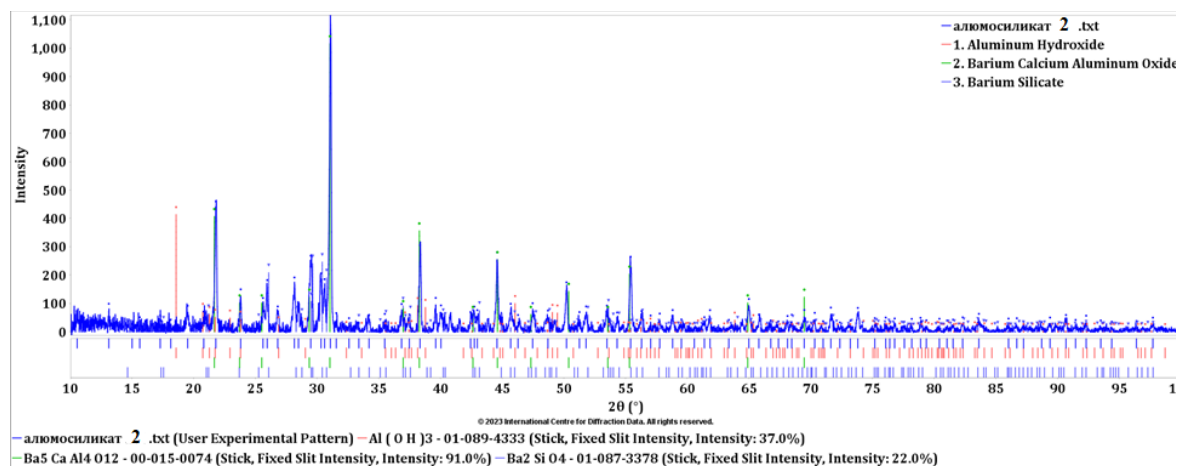
Для синтеза обеих партий в качестве исходных компонентов использовались гидроокись алюминия и оксид кремния одинаковых партий, а партии карбонатов бария и кальция отличались.

РФА карбоната бария (рисунок 1), входящего в состав 1 партии АВ показал, что реагент имеет шум со значительной интенсивностью, что говорит о низкой кристалличности основной фазы. РФА карбоната кальция (рисунок 2), входящего в состав 2 партии АВ, и гидроксида алюминия показал, что реагенты хорошо

окристаллизованы, пики на дифрактограмме полностью соответствуют пикам в карточках соответствующих реагентов, а оксид кремния (рисунок 4) имеет аморфную структуру, поскольку наблюдается только гало около  $20^\circ$ .



**Рисунок 5.** Дифрактограмма образца исходного алюмосиликата партии 1 и сопоставление с карточками силиката бария, оксида алюмокальциябария, гидроксида алюминия.



**Рисунок 6.** Дифрактограмма образца исходного алюмосиликата партии 2 и сопоставление с карточками силиката бария, оксида алюмокальциябария, гидроксида алюминия.

Из рисунков 5-6 следует, что алюмосиликат 1 и 2 партии имеют одинаковый набор интенсивных пиков и отличное друг от друга отношение интенсивностей. Образцы алюмосиликатов плохо окристаллизованы. Самые интенсивные пики принадлежат фазе  $Ba_5CaAl_4O_{12}$ , вероятно, являющейся основной. Пики, имеющие малую интенсивность, сливаются с фоном, что затрудняет характеристику образцов. В образцах алюмосиликатов бария найдены дополнительные пики второстепенных фаз: гидроксида алюминия и силиката бария. Присутствие фазы реагента (гидроксид алюминия) или промежуточного вещества (силикат бария) свидетельствует о неполном реагировании в процессе изготовления. При допустимом разбросе любой из реагентов вполне мог быть взят с избытком или недостатком в сравнении со стехиометрией, что и приводит к различию партий по фазовому составу.

Из проведенного анализа следует, что партии алюмосиликатов сходны по химическому составу, отличны по фазовому составу, и это сказывается на их эмиссионных свойствах. Причинами этого могут быть как качество исходных компонентов, так и особенности синтеза. В дальнейшем планируется набор статистических данных и выработка критерия оптимальных параметров АВ, измеряемых методом РФА.